

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-196907

(43)Date of publication of application : 06.08.1996



(51)Int.Cl. B01J 23/58
B01J 23/89
C01B 3/40

(21)Application number : 07-012079

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 27.01.1995

(72)Inventor : MATSUMOTO HIROTO
MAENO HIRONOBU**(54) PRODUCTION OF RUTHENIUM CATALYST AND STEAM REFORMING METHOD FOR HYDROCARBON EMPLOYING THE CATALYST****(57)Abstract:**

PURPOSE: To carry a ruthenium component near a zirconium component in a highly dispersed state by a simple process by bringing a solution containing a ruthenium compound, a zirconium compound, and compounds of alkaline earth metal or rare earth element into contact with a carrier.

CONSTITUTION: A ruthenium-based catalyst is produced by bringing a solution containing a ruthenium compound, a zirconium compound, and at least one kind of compounds selected from alkaline earth metal compounds and rare earth metal compounds into contact with a carrier. The ruthenium-based catalyst is employed for steam reforming of hydrocarbons. Additionally, a compound selected from among nickel compounds and cobalt compounds is added to the solution. Ruthenium chloride may be used as the ruthenium compound and an oxychloride of zirconium may be used as the zirconium compound. Mg or Ca may be used as the alkaline earth metal and Y or La is used as the rare earth metal. On the other hand, alumina is used as the carrier.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-196907

(43) 公開日 平成8年(1996)8月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/58		M		
23/89		M		
C 0 1 B 3/40				

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-12079

(22) 出願日 平成7年(1995)1月27日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 松本 寛人

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 前野 弘宣

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 穂高 哲夫

(54) 【発明の名称】 ルテニウム触媒の製造方法及び該触媒を用いた炭化水素の水蒸気改質方法

(57) 【要約】

【目的】 ルテニウムを複雑な操作を必要とせずに担体に高分散状態で熱安定性よく効率的に担持することができ、ルテニウム当りの活性が高く、耐熱性にも優れるルテニウム触媒を提供すること、及び、低スチーム／カーボン比の運転条件下においても、炭素の析出が抑制され、触媒の活性も十分に維持される、炭化水素の水蒸気改質方法を提供すること。

【構成】 ルテニウム化合物、ジルコニウム化合物並びにアルカリ土類金属化合物及び希土類元素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する溶液を担体に接触させるルテニウム触媒の製造方法、並びに、この方法によって得られたルテニウム触媒を用いる炭化水素の水蒸気改質方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ルテニウム化合物、ジルコニウム化合物並びにアルカリ土類金属化合物及び希土類元素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する溶液を担体に接触させることを特徴とするルテニウム触媒の製造方法。

【請求項2】 ルテニウム触媒が炭化水素の水蒸気改質用触媒である請求項1記載の方法。

【請求項3】 該溶液が更にニッケル化合物及びコバルト化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 ルテニウム化合物が塩化ルテニウムであり、ジルコニウム化合物がジルコニウムのオキシ塩化物である請求項1又は3記載の方法。

【請求項5】 アルカリ土類金属がMg又はCaであり、希土類元素がY又はLaである請求項1又は3記載の方法。

【請求項6】 担体がアルミナである請求項1又は3記載の方法。

【請求項7】 ルテニウム化合物が塩化ルテニウムであり、ジルコニウム化合物がジルコニウムのオキシ塩化物であり、アルカリ土類金属がMg又はCaであり、希土類元素がY又はLaである請求項1又は3記載の方法。

【請求項8】 請求項1～7いずれか記載の方法によって得られたルテニウム触媒を用いることを特徴とする炭化水素の水蒸気改質方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ルテニウム触媒の製造方法に関し、詳しくは、触媒担体に、ルテニウム成分を簡単な操作によって高分散状態で担持することができ、含有ルテニウム当りの活性に優れ、かつ耐熱性にも優れたルテニウム触媒を製造することのできる方法に関する。また、本発明は、上記製造方法によって得られるルテニウム触媒を用いる炭化水素の水蒸気改質方法に関し、詳しくは、各種水素製造プロセス、特に燃料電池に組込まれた水素製造プロセスに好適に適用される炭化水素の水蒸気改質方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ルテニウム含有の炭化水素の水蒸気改質触媒は、高活性かつ低スチーム／カーボン比の運転条件下でも耐炭素析出性に優れるという優れた触媒性能を示すことから、最近では、低スチーム／カーボン比の運転条件下で長寿命の水蒸気改質触媒を必要とする燃料電池に広く用いられている。近年、燃料電池においては、排熱の有効利用を図るために、従来より更にスチーム／カーボン比を低減する（3以下とする）必要があり、このような炭素が析出しやすい条件下でも炭素析出が起らない触媒の開発が望まれている。

【0003】一方、ルテニウムは貴金属であるので、こ

れを含有する触媒は一般的に高価なものとなる。従って、ルテニウム含有触媒の工業的な使用を普及させるためには、触媒性能のみならず、触媒価格を低減させる必要がある。そのためには、触媒の高活性化を図り、触媒使用量を低減させ触媒製造に使用する原料費を低下させたり、製造工程を簡略化させる必要がある。

【0004】ルテニウム含有触媒に関して、特開平2-2879号公報、特開平3-202151号公報に、ジルコニア担体にルテニウムを担持した触媒が開示されている。これらに記載された調製法により得られる触媒では、ルテニウムの分散性が不十分であり、更にアルミナ等と比較して高価なジルコニアを担体として多量に用いているため、触媒価格は高価なものとなっている。

【0005】また、特開平5-220397号公報には、アルミナを担体とし、ジルコニアゾルを前駆体とするジルコニアを助触媒として担持してなり、かつルテニウムを活性成分として含有してなる触媒について開示されている。しかしながら、ここにはルテニウムがどのように分布しているかは記載されていない。また、アルミナ担体にジルコニアゾルを担持し、乾燥、焼成した後で、ルテニウム成分を添着し、乾燥、焼成させて製造しているため、触媒の調製工程が複雑となり、製造コストが増加するという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、種々の触媒担体、特に酸化物系担体に、高価なルテニウムを簡単な操作によって高分散状態でしかも熱安定性よく担持することができ、担持ルテニウム当りの活性が著しく向上し、かつ、焼成や反応時の高温下においてもその高活性を維持する高活性・高選択性担持ルテニウム触媒を安価にかつ容易に得ることができるルテニウム触媒の製造方法を提供することにある。

【0007】また、本発明は、上記の方法によって得られるルテニウム触媒を用い、低スチーム／カーボン比の運転条件下においても、炭素が析出しにくく、長時間にわたって経済性よく安定に運転することができる炭化水素の水蒸気改質方法を提供することも目的とする。

【0008】本発明によって得られるルテニウム触媒は、炭化水素の水蒸気改質触媒としての他にも、例えば、カルボニル化合物、芳香族化合物、オレフィンやジエン類等の不飽和化合物の選択的水素化触媒、アンモニア合成触媒、FT合成用触媒、COやCO₂のメタン化触媒、COやCO₂のアルコール等への水素化触媒、ニトロ化合物の水素化触媒、炭化水素類の水素化分解触媒、芳香族アミン類の選択的水素化触媒等の様々な水素化触媒、NO_xの還元浄化触媒、低温型完全酸化触媒、光半導体触媒、電極触媒等として利用することができ

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的

を達成するために鋭意研究した結果、ルテニウム触媒を調製するにあたり、ルテニウム化合物、ジルコニウム化合物及びアルカリ土類金属又は希土類元素の化合物を含有する溶液を担体に接触させることにより、ルテニウム成分を担体上でジルコニウム成分の近傍に簡単な操作で高分散状態で担持することができ、しかも、高温雰囲気下でも分散性の低下を十分に抑制することができることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、ルテニウム化合物、ジルコニウム化合物並びにアルカリ土類金属の化合物及び希土類元素の化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する溶液を担体に接触させることを特徴とするルテニウム触媒の製造方法を提供するものである。

【0011】また、本発明者らは、上記の本発明の方法で得られたルテニウム触媒を用いて炭化水素の水蒸気改質反応を行うと、3以下というような低スチーム／カーボン比の運転条件でも、炭素析出を起こさずに、しかも触媒の高活性を維持しつつ安定的に経済性よく水蒸気改質反応を行うことができることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0012】即ち、本発明は、更に、上記方法によって得られたルテニウム触媒を用いることを特徴とする炭化水素の水蒸気改質方法を提供するものである。

【0013】1. ルテニウム触媒の製造方法
本発明の方法で担体に接触させる溶液は、少なくとも、1種又は2種以上のルテニウム化合物と、1種又は2種以上のジルコニウム化合物と、アルカリ土類金属化合物及び希土類元素化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物とを溶解含有する溶液である。この溶液を、例えばアルミナ等の各種の触媒担体に接触含浸させることによって、その触媒担体の表面や細孔内に該溶液に含まれているルテニウム成分を、アルカリ土類金属又は希土類元素からなる成分と共に、ジルコニウム成分近傍に適当な化合物の形態で分散性よくむらなく担持することができ、また、その後、通常行われるような高温での焼成や還元等の前処理を行っても、そのルテニウム成分とジルコニウム成分の高分散状態を十分安定に維持することができ、結果として、ルテニウム、ジルコニウム、アルカリ土類金属及び希土類元素が近傍に金属や酸化物等の活性成分の形態で分散性よく安定に担持されている高性能担持ルテニウム系触媒を容易に得ることができる。

【0014】ここで、重要な点は、本発明に用いられる溶液がルテニウム化合物と共に、ジルコニウム化合物及びアルカリ土類金属化合物又は希土類元素化合物を同時に含有しているという点であり、これによつてはじめて上記の優れた効果が発揮される。このような効果が発揮される理由は、現段階では不明の点も多いが、次の様な点が重要な要因となっているものと思われる。

【0015】まず、本発明で用いる溶液はルテニウム化

合物、ジルコニウム化合物、アルカリ土類金属化合物及び希土類元素化合物を含有しているが、酸性に調整することが望ましい。その際、好ましくはpHが3以下、さらに好ましくはpH1.5以下に調製する。pHが高くなるとそれぞれの化合物が沈殿したり、ゲル状に凝集したりする傾向があるため、高分散担持がしにくくなるためである。更に、以下に示すように、ルテニウム化合物とジルコニウム化合物が互いに反応し、錯体様の化合物を形成することによって上記の優れた効果がもたらされるものと考えられる。

【0016】すなわち、塩化ルテニウム等のルテニウム化合物の溶液と、例えばオキシ塩化ジルコニウム等のジルコニウム化合物を混合すると、ルテニウムとジルコニウムの間で化学的相互作用が生じ、錯体様の化合物が生成する。そして、このような錯体様の化合物を形成している溶液を担体への含浸用に用いると、含浸時に溶液のpHが多少上昇しても、例えばpHが3程度まではルテニウムは水酸化物として凝集することがない。このように、本発明で用いる溶液では、凝集した、あるいは凝集の原因となりやすいルテニウムの水酸化物が極めて生成しにくく、また、ルテニウムはジルコニウム化合物によって安定化され錯体様化合物となって担体中に導入されるので、ジルコニウム成分の近傍に高分散の状態で担持することができるものと推察される。また、アルミナ等、水の吸着によって表面水酸基が形成される担体を用いた場合には、含浸時にルテニウム及びジルコニウム成分が担体中に固定化されやすく、高価なルテニウム及びジルコニウム成分を更に効率よく使用することができる。これは、ジルコニウム成分が担体の表面水酸基と反応して担体との結合を作るためと考えられる。本発明は、以上の知見に基づき完成されたものである。

【0017】更に、本発明者らは、ルテニウム化合物及びジルコニウム化合物に加えて、アルカリ土類金属化合物及び希土類元素化合物から選ばれる成分を溶液に添加すると、上記のように高分散に担持されたルテニウム成分及びジルコニウム成分の表面積が、焼成や反応時の高温でも維持され、結果として反応中の触媒性能低下が抑制されることを見出した。

【0018】これらのアルカリ土類金属成分及び希土類元素成分の効果は未だ不明ではあるが、以下のようなことが考えられる。

【0019】アルミナを担体とした場合を例とすると、焼成によって生じるジルコニア成分とアルミナとの反応性は低く、両者の間にはもはや結合はほとんど生じないと考えられる。そのため、高温(600℃以上)の焼成や反応により、ジルコニア成分が担体上を容易に移動し、活性成分である近傍ルテニウムと共にシンタリングしやすい。一方、アルカリ土類金属や希土類元素は、ジルコニア及びアルミナ両者と反応性がある。したがって、それら成分の化合物を添加した溶液を含浸液として

用いることにより、アルミナ-ジルコニア間にアルカリ土類金属又は希土類元素を介した相互作用が生じ、ジルコニア成分が担体上に固定化され、シンタリングしにくくなり、その結果ジルコニア成分近傍に担持されたルテニウム成分の高分散状態が維持されるのではないかと考えられる。

【0020】本発明で用いる溶液の溶媒としては、例えば、水又は水を主成分とする水系溶媒やアルコール、エーテル等の有機溶媒であって、少なくとも、ルテニウム化合物、ジルコニウム化合物、並びに、アルカリ土類金属の化合物及び希土類元素の化合物から選ばれる化合物が溶解されるようなものであれば自由に選択できる。なかでも、溶解性の高い水又は水を主成分とする水系溶媒が好適に用いられる。また、その調製原料として用いる各化合物としては、溶媒に溶解し得るものであれば、一般にどのような種類あるいは形態のものを用いてもよい。

【0021】すなわち、調製原料として用いるルテニウム化合物としては、通常は、例えば、三塩化ルテニウム等の各種のハロゲン化ルテニウム、ヘキサクロロルテニウム酸カリウム等の各種のハロゲン化ルテニウム酸塩、テトラオクソルテニウム酸カリウム等の各種のルテニウム酸塩、四酸化ルテニウム、ヘキサアンミンルテニウム三塩化物等の各種のアンミン錯塩、ヘキサシアノルテニウム酸カリウム等のシアノ錯塩などが好適に使用されるが、これらに限定されるものではなく、通常、ある種の溶媒に溶解性を示すものに限らず、酸や酸性化合物等の添加あるいは共存によって十分に溶解できるものであれば各種のものが使用可能である。従って、例えば三酸化ニルテニウム等の酸化ルテニウムや水酸化ルテニウム、或いはオキシハロゲン化物などのpHが7付近の水には不溶性であったり溶解しにくいものでも、適宜塩酸等の酸を添加し溶解して使用することができる。

【0022】これら各種の原料ルテニウム化合物の中でも、工業的にも広く利用され、入手が容易であることから、特に塩化ルテニウムが好適に使用される。なお、これらのルテニウム化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0023】前記ジルコニウム化合物についても同様に、ある種の溶媒に溶解性を示すものや、塩酸等の酸や酸性化合物等を添加するなどして酸性溶媒として溶媒中に溶解し、溶液となすことができる各種のものを調製原料として使用することができる。具体的には例えば、四塩化ジルコニウム等の各種のハロゲン化物若しくはこれらの部分加水分解生成物、塩化ジルコニル（オキシ塩化ジルコニウム）等の各種のオキシハロゲン化物、硫酸ジルコニル、硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニル等の各種の酸素酸塩、テトラオクソジルコニウム酸カリウム、ヘキサフルオロジルコニウム酸ナトリウム等の各種のジルコニウム酸塩、酢酸ジルコニウム、酢酸ジルコニル、蓚

酸ジルコニル、テトラオキサトジルコニウム酸カリウム等の各種の有機酸塩或いは有機系の配位化合物など、更には、ジルコニウムのアルコキシド、水酸化物、各種の錯塩などを例示することができる。

【0024】これら各種のジルコニウム化合物のなかでも、特に、ジルコニウムのオキシ塩化物が好ましく、例えば、 $ZrOCl_2 \cdot nH_2O$ や $ZrO(OH)Cl \cdot nH_2O$ で表される水和物や、溶液の状態で市販されているものなどが、ルテニウムと錯体様化合物を生成しやすいことから、好適に用いられる。なお、これらのジルコニウム化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0025】前記アルカリ土類金属化合物及び希土類元素化合物についても、同様に、ある種の溶媒に溶解性を示すものや、塩酸等の酸や酸性化合物等を添加するなどして溶解し水溶液となすことができる各種のものを調製原料として使用することができる。通常は溶解性の高い硝酸塩、塩化物等の化合物が好適に用いられる。前記アルカリ土類金属の化合物としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム及びラジウムの化合物が挙げられるが、なかでもマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムの化合物が好ましく、特に、ジルコニウム、アルミナとの反応性の高いマグネシウム、カルシウムの化合物が好適に用いられる。具体的には、例えば、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸バリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウムなどを例示することができる。また、前記希土類元素の化合物としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、カドミウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムの化合物が挙げられるが、なかでもイットリウム、ランタン及びセリウムの化合物が好ましく、特に、ジルコニウム、アルミナとの反応性の高いイットリウム及びランタンの化合物が好適に用いられる。具体的には、例えば、硝酸イットリウム、硝酸ランタン、塩化イットリウム、塩化ランタンなどを例示することができる。

【0026】これら各種のアルカリ土類金属化合物及び希土類元素化合物のなかでも、硝酸マグネシウム、硝酸イットリウム、硝酸ランタン及びこれらの各種含水塩が特に好適に用いられる。なお、これらのアルカリ土類金属化合物及び希土類元素化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0027】本発明に用いられる上記溶液を調製するに際して、溶媒、ルテニウム化合物、ジルコニウム化合物、アルカリ土類金属化合物、希土類元素化合物、酸等の各成分の添加、混合、溶解の順序及び方式については特に制限はない。例えば、溶媒又は予め酸を添加した酸

性溶液に所定の成分を同時添加して溶解させてもよいし、段階的に添加して溶解させてもよいし、或いは、各成分の溶液を別途に調製し、これらの溶液を混合してもよいし、一部の成分の溶液を調製した後にその溶液に残りの成分を溶解させてもよい。また、この際液温は室温程度が望ましいが、溶解を促進させるため、60℃程度まで加温してもよい。

【0028】なお、溶解性の向上及びpHの調整のために必要に応じて添加する酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、酢酸、蔞酸等の有機酸など各種のものを適宜選定して使用すればよい。このとき、pHは比較的強酸性に調整し、好ましくは3以下、さらに好ましくは1.5以下となるようにする。pHを3又は1.5より高くすると、上記各種の化合物が沈殿することがある。

【0029】本発明に用いられる溶液において、溶解含有させるルテニウム成分とジルコニウム成分の割合は、ジルコニウム原子(Zr)とルテニウム原子(Ru)のモル比(Zr/Ru)で表すと、該モル比(Zr/Ru)が、100以下、好ましくは1~20、更に好ましくは2~10の範囲になるように選定するのが好適である。ここで、もし、該モル比(Zr/Ru)が1又は2より小さいとジルコニウムの割合が少なくなりすぎてルテニウムの一部が、錯体様化合物になれないため凝集しやすくなり、その分散性の向上効果が少なくなり、ルテニウム成分をジルコニウム成分の近傍に担持できなくなるおそれがある。一方、このモル比(Zr/Ru)を100、20或は10より大きくしても、それに見合った分散性等の更なる改善効果が得られにくく、場合によっては表面に露出するルテニウム成分の量が低下したり、或いは、担体本来の特性が大きく変化し損われるなどの支障を生じるおそれがある。

【0030】上記溶液に溶解含有させるアルカリ土類金属化合物及び希土類元素化合物から選ばれる化合物の量は、アルカリ土類金属の原子及び希土類元素の原子の合計(A とする)とジルコニウム化合物のジルコニウム原子(Zr)とのモル比(A/Zr)で表すと、該モル比(A/Zr)が、通常、0.01~5、好ましくは0.1~5、更に好ましくは0.1~1の範囲になるように選定するのが好適である。ここで、もし、該モル比(A/Zr)が0.01又は0.1より小さいとアルカリ土類金属及び希土類元素の割合が少ないため、担持成分の表面積低下の抑制効果がでず、耐熱性の向上効果が不十分となるおそれがある。一方、このモル比(A/Zr)を5又は1より大きくしても、それに見合った耐熱性の向上効果が得られにくい。また、得られる触媒体の塩基性が強くなる傾向にあるため、例えば担体と溶液との接触を数回にわたって行う場合には、2回目以降の接触において、担体と溶液を接触させたときに溶液中の各成分、主としてジルコニウム成分が担体上へ移動する前にゲル

化してしまい、担体表面に高分散の状態に担持することができなくなるおそれがある。

【0031】上記溶液中に溶解せしめる各化合物の量(濃度)としては、特に制限はないが、ルテニウム化合物の濃度がルテニウム原子のモル濃度として、通常、0.001mol/l以上、好ましくは0.01~10mol/l、更に好ましくは0.1~5mol/lとなるように選定するのが好ましい。

【0032】なお、本発明で用いる上記溶液には、本発明の目的を阻害しない範囲で、ルテニウム化合物、ジルコニウム化合物、アルカリ土類金属化合物、希土類元素化合物並びに溶解性調整用の酸以外の他の成分を適宜添加してもよい。

【0033】例えば、本発明の方法により特に炭化水素の水蒸気改質に適した触媒を調製する場合には、上記溶液中に、上記ルテニウム化合物、ジルコニウム化合物並びにアルカリ土類金属化合物及び希土類元素化合物から選ばれる化合物に加えて、更に、ニッケル化合物及びコバルト化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を溶解させた溶液を用いることにより、より水蒸気改質活性に優れた触媒を得ることができる。

【0034】これらのニッケル化合物及びコバルト化合物としても、同様に、ある種の溶媒に溶解性を示すものや、塩酸等の酸や酸性化合物等を添加するなどしてpHを調整することで溶解することができる各種のものを調製原料として使用することができる。通常は溶解性の高い硝酸塩、塩化物等の化合物が好適に用いられる。具体的には、例えば、硝酸ニッケル(II)、塩基性硝酸ニッケル、硝酸第一コバルト、塩基性硝酸コバルト、二塩化ニッケル、二塩化コバルト、これらの各種含水塩などを例示することができる。なかでも、硝酸ニッケル(II)、硝酸第一コバルト等が特に好適に用いられる。なお、これらのニッケル化合物及びコバルト化合物は1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0035】上記溶液に溶解含有させるニッケル化合物及びコバルト化合物から選ばれる化合物の量は、ニッケル原子及びコバルト原子の合計(B とする)とルテニウム化合物のルテニウム原子(Ru)とのモル比(B/Ru)で表すと、該モル比(B/Ru)が、通常、0.01~30、好ましくは0.1~30、更に好ましくは0.1~10の範囲になるように選定するのが好適である。ここで、もし、該モル比(B/Ru)が0.01又は0.1より小さいとニッケル又はコバルトの割合が少なくなり、それら成分による活性向上の効果が期待する程に得られないことがある。一方、このモル比(B/Ru)を30又は10より大きくしても、相対的にルテニウムの量が少なくなり、ルテニウム含有の炭化水素の水蒸気改質触媒としての高い活性、及び低スチーム/カーボン比の運転条件下でも炭素析出を抑制するという効果が損われるおそれがある。

【0036】本発明に用いられる溶液は、通常、各化合物を均一に溶解するように調製する。ただし、本発明においてはルテニウム化合物とジルコニウム化合物が一部でも同時に溶液中に均一に溶解した状態で存在することが重要であり、一部が水酸化物様のゾルやゲルとなっているものであっても、均一に溶解している量に応じた均一な担持が可能であるので、必ずしも各化合物が完全に均一に溶解していない溶液を使用することが本発明の範囲から除かれるものではない。

【0037】各化合物を均一に溶解させる方法としては、通常、溶液のPHを低くすることが挙げられる。具体的には、pHが3以下、好ましくは1.5以下となるように調整することが望ましい。ここで、溶液のpHが3又は1.5より大きいと、ジルコニウム化合物が加水分解されやすくなり、水酸化物様のゾルやゲルを形成しやすくなる。このような溶液中に生成する水酸化物様のゾルやゲルは、ルテニウム成分と前記のような錯体様化合物を形成しにくいと、期待される程には分散性等の改善効果が達成できなくなるおそれがある。

【0038】上記の溶液を用い、これを適当な担体に接触含浸させ、少なくとも該含浸液中に含まれる一部又は全てのルテニウム成分、ジルコニウム成分、アルカリ土類金属成分、希土類元素成分及び必要に応じて用いられるニッケル又はコバルト成分を該担体に担持し、得られた担持組成物を、適宜、乾燥、焼成することによりルテニウム触媒を製造することができる。

【0039】担体としては、例えば、 γ -アルミナ、 α -アルミナ等の各種のアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア等の単独金属酸化物系のもの、アルミナボリア、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカジルコニア、シリカチタニア、チタニアアルミナ、シリカマグネシア等の混合若しくは複合金属酸化物系のものなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、一般に、どのような種類及び組成のものも対象として選定することができる。好ましくはアルミナ、特に α -アルミナが好適に用いられる。アルミナ、特に α -アルミナを担体として用いると、溶液と担体との接触時にルテニウム成分及びジルコニウム成分が担体中に固定化されやすい。これは、先に述べたように、ジルコニウム成分がアルミナの表面水酸基と反応してアルミナとの結合を作るためと考えられる。

【0040】なお、こうした担体は、従来の場合と同様に、添加物の添加や予備処理の実施あるいは調製法の選定等によって、組成や物性が調整あるいは制御されたものとして使用することができる。例えば、酸処理、塩基処理、イオン交換処理等の化学的処理を行って酸性度等の調整を行ったり、加熱や焼成等による水分やOH含量の調整を行ったり、更には、各種の手段により細孔径や細孔径分布の制御、表面積の制御を行ったりして、組成や触媒担体としての特性の調整や改善がなされているも

のでもよい。また、場合によっては、予め適当な金属成分等を含有若しくは担持してあるものを用いてもよい。また、これらの担体は、予め乾燥や焼成が施されているものでもよいし、未焼成のものや未乾燥のものでもよいし、加水分解等によって調製したゾル状のものなどスラリー状のものでもよい。

【0041】担体の形状やサイズとしても、特に制限はなく、例えば、粉末状、ビーズ状、ペレット状、顆粒状、モノリス等の構造体にコーティングしたもの、微粒子状、超微粒子状のものを適宜使用することができる。即ち、造粒や成形を施したものでもよいし、或いは、特にそのような処理を施していないものでもよい。

【0042】上記溶液と担体の接触による含浸担持操作は、常法に従って行うことができ、例えば、常用される各種の含浸法（加熱含浸法、常温含浸法、真空含浸法、常圧含浸法、含浸乾固法、ポアフィリング法等、あるいはこれらの任意の組み合わせ法等）、浸漬法、軽度浸潤法、湿式吸着法、湿式混練法、スプレー法、塗布法など、或いはこれらの組み合わせ法など、溶液と担体とを接触させて担持させる方式であればどのような方式によってもよい。また、この含浸担持、乾燥、焼成の一連の操作は、少なくとも1回は行われるが、必要に応じて、これらの操作を2回以上にわけて複数回繰り返してもよい。

【0043】ここで、用いる担体と溶液の量比は、目標とする活性金属成分の担持率、用いる水溶液中の金属化合物の濃度、含浸担持方式の種類、用いる担体の細孔容積や比表面積などによって異なるので一律に定めることができないが、少なくとも、担持しようとする担体を十分に濡らす量の溶液を使用し、一方、担体に対する溶液の使用量の上限については、特に制限はないが、通常は、使用する担体の乾燥重量100g当り、溶液の使用量を100ml以下の範囲に選定し、好ましくは、溶液を担体に固有の吸水量に近くなるまで減じ、更に好ましくは吸水量と一致する体積の溶液を用いる。

【0044】この接触操作（含浸担持操作）は、従来の場合と同様に、大気圧下或いは減圧下（減圧排気下）で好適に行うことができ、その際の操作温度としても特に制限はなく、室温或いは室温付近でも行うことができるし、必要に応じて加熱或いは加温し、例えば室温～80℃程度の温度でも好適に行うことができる。

【0045】以上のようにして、ルテニウムをはじめとする各成分を担体にむらなく均一性よく担持することができる。なお、上記に示した含浸担持方式の特徴からもわかるように、場合に応じて、用いた溶液に含まれる全てのルテニウム成分を担持せしめてもよいし、例えば、接触後任意の時点で余分な溶液を除去するなどして、用いた溶液中のルテニウム成分の一部のみを担持してもよい。

【0046】各担持成分の最終的な担持量は、担体の種

類や表面積等の性状、或いは、触媒の用途すなわち対象とする反応の種類や性質等の諸条件を考慮して適宜選定すればよい。多くの場合には、担体重量を基準とする担持量として、ルテニウム成分をルテニウム金属に換算して、通常、0.05～2重量%、好ましくは0.05～1重量%、更に好ましくは0.1～1重量%、ジルコニウム成分を酸化物(ZrO_2)に換算して、通常、0.05～20重量%、好ましくは0.05～15重量%、更に好ましくは1.0～15重量%、アルカリ土類金属成分及び希土類元素成分を酸化物(BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 RaO 、 SrO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 、 Pm_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3)に換算して、通常、合計0.05～5重量%、好ましくは0.05～2重量%、更に好ましくは0.1～2重量%の範囲に選定するのが好適である。また、ニッケル成分及びコバルト成分を担持させる場合には、これらの成分をニッケル金属及びコバルト金属に換算して、通常、合計0.05～5重量%、好ましくは0.05～2重量%、更に好ましくは0.1～2重量%の範囲に選定するのが好適である。

【0047】上記溶液と担体との接触後の乾燥は、特に限定されないが、通常、50～150℃、好ましくは100～120℃の範囲で1～6時間行う。室温での風乾では、1昼夜(24時間)程度行う。但し、含浸担持方式によっては、多くの水分が蒸発し、かなりの乾燥状態のものが得られるので、そのような場合には、必ずしも、別途乾燥操作を施さなくてもよい。

【0048】前記焼成も、常法に従って行うことができ、通常は空气中若しくは空気気流中で、400～800℃、好ましくは450～800℃、更に好ましくは450～600℃の温度範囲で好適に実施される。なお、空気他に、純酸素や酸素富化空気などの酸素含有ガスを代用したり併用してもよい。焼成時間は、通常、1～24時間程度で十分である。

【0049】なお、必要に応じて、焼成前のいずれかの適当な時点で担持組成物を所定の形状及びサイズに成形してもよい。成形を行う場合は、この成形は、常法に従って行うことができ、必要に応じて、適当なバインダー成分を添加してもよい。

【0050】この焼成によって得られる触媒中のルテニウム成分、ジルコニウム成分、アルカリ土類金属成分及び希土類元素成分、並びに、必要に応じて添加されるニッケル成分及びコバルト成分は、通常、酸化物若しくは複合酸化物の形態で各々の成分の近傍に高分散状態で担持されている。

【0051】こうして得た触媒は、そのまま、所定の触媒反応の触媒或は触媒成分として利用することもできるが、必要に応じて、種々の適当な前処理を行って活性化

してから触媒反応に用いてもよい。この前処理は、常法に従って行うことができ、例えば、水素等の還元剤によって適度に還元して、ルテニウム成分を高分散状態の金属状態ルテニウムにして反応に供してもよい。

【0052】なお、この水素還元による分散金属化処理は、例えば、500～850℃で H_2 の消費が認められなくなるまで還元することが好ましい。

【0053】ここで、対象とする触媒反応の種類としては、特に制限はなく、この製造方法は、一般にルテニウム系触媒が有効となるあらゆる反応に対して好適な触媒の製造分野に適用することができる。

【0054】そのような触媒反応の例として、例えば、カルボニル化合物、芳香族化合物、オレフィン類やジエン類等の不飽和化合物の選択的水素化反応、アンモニア合成反応、FT合成反応、COや CO_2 のメタン化反応、COや CO_2 のアルコール或いは他の含酸素化合物への選択的水素化反応、メタノールのCOと水素によるエタノールへのホモロゲーション、オレフィンのヒドロカルボニル化反応、ニトロ化合物のアミンへの選択的水素化反応、炭化水素類の水素化分解反応、芳香族アミンの選択性水素化反応等の様々な水素化反応、 NO_x の還元浄化反応、炭化水素等の水蒸気改質反応、低温での完全酸化反応、或いは部分酸化反応、水の光分解反応等の多種多様な反応を挙げることができる。

【0055】ところで、こうした触媒反応の中には、触媒の調製を前記含浸担持後に必ずしも前記のように高温で焼成しなくても低温で乾燥する程度で十分な性能の触媒となるような反応もある。すなわち、本発明の触媒の一般的な製造方法としては、必ずしも焼成を行わなくてもよい。

【0056】II. 炭化水素の水蒸気改質反応
本発明は、上記の多種多様な触媒反応のなかでも、本発明の方法によって得られるルテニウム触媒の優れた特性が最も有効に利用される炭化水素の水蒸気改質方法を提供するものである。すなわち、本発明の炭化水素の水蒸気改質方法は、上記のようにして製造されたルテニウム触媒を用いることを特徴とするものである。

【0057】本発明において用いる原料炭化水素としては、特に制限はなく、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナ、デカン等の炭素数が1～16程度の直鎖状若しくは分岐状の飽和脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン等の脂環族飽和炭化水素、単環及び多環芳香族炭化水素等、各種の炭化水素が用いられる。また、上記各種炭化水素の2種以上の混合物も用いられる。また、その他に好ましく用いられるものとしては、沸点範囲が250℃以下の都市ガス、LPG、ナフサ、灯油等の各種の炭化水素が挙げられる。また一般に、これらの原料炭化水素中に硫黄分が存在する場合は、脱硫工程を通して、通常、硫黄分が1

ppm程度になるまで脱硫を行うことが望ましい。原料炭化水素中の硫黄分が1ppm程度より多くなると、触媒が失活する原因となることがあるからである。脱硫方法は特に限定されないが、水添脱硫、吸着脱硫などが行われる。

【0058】炭化水素と反応させる水蒸気としては特に制限はない。

【0059】炭化水素と水蒸気を反応させる場合、通常、スチーム／カーボン比が1.5～5、好ましくは1.5～3、更に好ましくは2～3となるように炭化水素量と水蒸気量とを決定することが好ましい。このようなスチーム／カーボン比とすることにより、水素含有量の多い生成ガスを効率よく得ることができる。なお、本発明の水蒸気改質方法においては、このスチーム／カーボン比を3以下にしても炭素析出が抑えられるので、排熱の有効利用を図ることができる。

【0060】反応温度は、通常、400～900℃、好ましくは600～900℃、更に好ましくは650～800℃である。

【0061】反応圧力は、通常、0～30kg/cm²G、好ましくは0～10kg/cm²Gである。

【0062】反応方式としては、連続流通式、回分式等のいずれの方式であってもよいが、連続流通式が好適である。

【0063】反応方式として連続流通式を採用する場合、炭化水素及び水蒸気の混合ガスのガス空間速度(GHSV)は、通常、1,000～40,000h⁻¹、好ましくは2,000～40,000h⁻¹、更に好ましくは2,000～20,000h⁻¹である。

【0064】反応形式としては、特に制限はなく、固定床式、移動床式、流動床式などを挙げることができる。反応器の形式としても特に制限はなく、例えば、管型反応器等を用いることができる。

【0065】上記のような条件下で炭化水素と水蒸気とを反応させることにより、水素、メタン、一酸化炭素等の混合物が得られる。得られた混合物はそのまま種々の用途に供することができるし、また各ガス成分に分離してそれぞれを各用途に提供することができる。本発明の水蒸気改質方法は、特に、燃料電池の水素製造プロセスに好適に採用され、水素を50容量%以上含む混合物を得ることができる。

【0066】

【実施例】以下に、本発明の実施例とその比較例によって、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0067】実施例1

塩化ルテニウム(RuCl₃・nH₂O:Ru38%含有)0.66g、オキシン塩化ジルコニウム(ZrOCl₂・8H₂O)6.54g及び硝酸マグネシウム(Mg(NO₃)₂・6H₂O)6.36gを水に溶かして20

ccの水溶液とした。この水溶液を1時間以上スターラーにて攪拌したものを含浸液とした。この時の含浸液の色は赤橙色を呈し、pHは0.5以下であった。

【0068】この含浸液のうち10ccを用いて、α-アルミナ成型体担体(5mm径の円柱型)50gにボアフィリング法にて含浸担持した。含浸直後の担体の色は、橙色であった。担持後、120℃で5時間乾燥を行ったところ、担体の色は緑色となった。更に500℃で2時間空気中で焼成を行った。焼成後の担体の色は灰色であった。

【0069】次に、残りの含浸液10ccを用いて、上記の焼成した担体に対し、再度、上記と同様の手順で含浸担持、乾燥、焼成を行い、最終的な触媒とした。各工程後の成型体の色の変化は、上記と同様であった。

【0070】得られた触媒の組成分析によるルテニウム、ジルコニウム及びマグネシウムの含有量は、Ru:0.5重量%、ZrO₂:5.0重量%、MgO:2.0重量%であった。

【0071】この触媒6ccを内径20mmの石英管型反応管に充填した。反応管内で触媒を水素気流中(H₂ガスのGHSV:1000h⁻¹)、600℃で2時間水素による還元処理を行った後、反応条件、650℃(触媒層出口温度)、n-ブタンのGHSV:1000h⁻¹、スチーム／カーボン比(S/C)=3.0という条件でn-ブタン及び水蒸気を導入し、n-ブタンの水蒸気改質反応を実施した。反応結果を表1に示す。

【0072】また、この触媒6ccを上記同様の反応管に充填し、同様の水素還元処理を行った後、反応条件700℃(触媒層出口温度)、n-ブタンのGHSV:1000h⁻¹、スチーム／カーボン比(S/C)=1.85という条件でn-ブタン及び水蒸気を導入し、n-ブタンの水蒸気改質反応を実施した。反応結果を表2に示す。

【0073】いずれの水蒸気改質反応においても、生成したガスの組成分析は、ガスクロマトグラフィーにて行った。

【0074】実施例2

硝酸マグネシウムの代わりに硝酸カルシウム(Ca(NO₃)₂・4H₂O)4.21gを使用した以外は実施例1と同様の操作を行い、触媒を調製した。実施例1と同様に、含浸液の色は赤橙色を呈し、pHは0.5以下であった。得られた触媒の組成分析によるルテニウム、ジルコニウム及びカルシウムの含有量は、Ru:0.5重量%、ZrO₂:5.0重量%、CaO:2.0重量%であった。

【0075】得られた触媒を用いて実施例1と同様に、触媒の水素還元及びn-ブタンの水蒸気改質反応を実施した。反応結果を表1及び表2に示す。

【0076】実施例3

硝酸マグネシウムの代わりに硝酸イットリウム(Y(NO₃)₃・6H₂O)6.36gを用いて実施例1と同様に、触媒を調製した。実施例1と同様に、含浸液の色は赤橙色を呈し、pHは0.5以下であった。得られた触媒の組成分析によるルテニウム、ジルコニウム及びイットリウムの含有量は、Ru:0.5重量%、ZrO₂:5.0重量%、Y₂O₃:2.0重量%であった。

$\text{O}_3) \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ 0.71 g を使用した以外は実施例1と同様の操作を行い、触媒を調製した。含浸液は赤橙色を呈し、pHは0.5以下であった。得られた触媒の組成分析によるルテニウム、ジルコニウム及びイットリウムの含有量は、 $\text{Ru} : 0.5$ 重量%、 $\text{ZrO}_2 : 5.0$ 重量%、 $\text{Y}_2\text{O}_3 : 1.0$ 重量%であった。

【0077】得られた触媒を用いて実施例1と同様にし、触媒の水素還元及びn-ブタンの水蒸気改質反応を実施した。反応結果を表1及び表2に示す。

【0078】実施例4

硝酸マグネシウムの代わりに硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) 0.67 g を使用した以外は実施例1と同様の操作を行い、触媒を調製した。含浸液は赤橙色を呈し、pHは0.5以下であった。得られた触媒の組成分析によるルテニウム、ジルコニウム及びランタンの含有量は、 $\text{Ru} : 0.5$ 重量%、 $\text{ZrO}_2 : 5.0$ 重量%、 $\text{La}_2\text{O}_3 : 1.0$ 重量%であった。

【0079】得られた触媒を用いて実施例1と同様にし、触媒の水素還元及びn-ブタンの水蒸気改質反応を実施した。反応結果を表1及び表2に示す。

【0080】実施例5

実施例1で用いた担持成分に加えて更に硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) 2.47 g を加えた水溶液 20 cc を調製し、1時間以上スターラーにて攪拌したものを含浸液とした以外は、実施例1と同様の操作を行い、触媒を調製した。含浸液は赤橙色を呈し、pHは0.5以下であった。得られた触媒の組成分析によるルテニウム、コバルト、ジルコニウム及びマグネシウムの含有量は、 $\text{Ru} : 0.5$ 重量%、 $\text{Co} : 1.0$ 重量%、 $\text{ZrO}_2 : 5.0$ 重量%、 $\text{MgO} : 2.0$ 重量%であった。

【0081】得られた触媒を用いて実施例1と同様にし、触媒の水素還元及びn-ブタンの水蒸気改質反応を実施した。反応結果を表1及び表2に示す。

【0082】また、X線マイクロアナライザー (EPMA) を用いて、水素還元後の上記触媒の破断面 (図1) のRu、Co、Zr、Mg、Alの分布をそれぞれ調べた結果を図2に示す。図2からわかるように、アルミナ担体中の各成分の分布は極めてよく一致しており、各成分ともに近傍に担持されていることが推定される。

【0083】実施例6

実施例1で用いた担持成分に加えて更に硝酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) 2.48 g を加えた水溶液 20 cc を調製し、1時間以上スターラーにて攪拌したものを含浸液とした以外は、実施例1と同様の操作を行い、触媒を調製した。含浸液の色、pH、担持担体の色及びその変化は、実施例1と同様であった。得られた触媒の組成分析によるルテニウム、ニッケル、ジルコニウム及びマグネシウムの含有量は、 $\text{Ru} : 0.5$ 重量%、 $\text{Ni} : 1.0$ 重量%、 $\text{ZrO}_2 : 5.0$ 重量%、M

gO : 2.0 重量%であった。

【0084】得られた触媒を用いて実施例1と同様にし、触媒の水素還元及びn-ブタンの水蒸気改質反応を実施した。反応結果を表1及び表2に示す。

【0085】実施例7

第一稀元素工業株式会社により市販されているジルコニウムのオキシ塩化物 ($\text{ZrO}(\text{OH})\text{Cl}$) の水溶液 (ジルコニア換算で35重量%；商品名：ジルコゾール ZC-2) 7.10 g に、塩化ルテニウム ($\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) 0.66 g、硝酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) 6.36 g 及び硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) 2.47 g を溶解したところ、溶液の総量は10 cc となった。この溶液を1時間以上スターラーにて攪拌したものを含浸液とした。この時の含浸液の色は、赤橙色を呈し、pHは0.5以下であった。

【0086】この含浸液を、実施例1で用いたと同様のα-アルミナ担体50 g にボアフィリング法により含浸担持した。含浸担持直後の担持担体の色は、橙色であった。担持後、120℃で5時間乾燥を行ったところ、担持触媒の色は緑色となった。更に500℃で2時間空气中で焼成を行い、最終的な触媒とした。得られた触媒の組成分析によるルテニウム、コバルト、ジルコニウム及びマグネシウムの含有量は、 $\text{Ru} : 0.5$ 重量%、 $\text{Co} : 1.0$ 重量%、 $\text{ZrO}_2 : 5.0$ 重量%、 $\text{MgO} : 2.0$ 重量%であった。

【0087】上記のジルコニウム源を用いることにより、含浸液の濃度を高めることができ、結果として含浸回数を一回に減らすことができた。

【0088】得られた触媒を用いて実施例1と同様にし、触媒の水素還元及びn-ブタンの水蒸気改質反応を実施した。反応結果を表1及び表2に示す。

【0089】比較例1

塩化ルテニウム ($\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) 0.66 g、オキシ塩化ジルコニウム ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) 6.54 g を水に溶かして20 cc の水溶液とした。この水溶液を1時間以上スターラーにて攪拌したものを含浸液とした。この時の含浸液の色は赤橙色を呈し、pHは0.5以下であった。

【0090】この含浸液のうち10 cc を用いて、実施例1で用いたと同様のα-アルミナ担体50 g にボアフィリング法にて含浸担持した。含浸直後の担体の色は、橙色であった。担持後、120℃で5時間乾燥を行ったところ、担体の色は緑色となった。更に500℃で2時間空气中で焼成を行った。焼成後の担体の色は灰色であった。

【0091】次に、残りの含浸液10 cc を用いて、上記の焼成した担体に対し、再度、上記と同様の手順で含浸担持、乾燥、焼成を行い、最終的な触媒とした。各工程後の成型体の色の変化は、上記と同様であった。

【0092】得られた触媒の組成分析によるルテニウム及びジルコニウムの含有量は、Ru : 0.5重量%、ZrO₂ : 5.0重量%であった。

【0093】得られた触媒を用いて実施例1と同様にし、触媒の水素還元及びn-ブタンの水蒸気改質反応を実施した。反応結果を表1及び表2に示す。

【0094】反応評価結果

表1には、表中に示す反応条件での各実施例及び比較例における反応初期（反応開始後5時間後）のn-ブタンの水蒸気改質反応結果を示す。なお、n-ブタン転化率は、次式で定義されるものである。

$$n\text{-ブタン転化率}(\%) = \left[(\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4) / (\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{C}_2) \right] \times 100$$

表1からわかるように、実施例1～6では生成ガス中にC₂が検出されず、n-ブタン転化率は100%となっているのに対し、比較例1ではC₂が検出され、n-ブタン転化率が96%となっており。この結果から明らかに、触媒調製において必須成分としてルテニウム成分、ジルコニウム並びにアルカリ土類金属成分及び希土類元素成分から選ばれる成分を用いた実施例の触媒に比較して、アルカリ土類金属成分及び希土類元素成分のいずれをも用いなかった比較例の触媒は、n-ブタンの水蒸気改質活性が低いことがわかる。また、触媒調製に

際して上記必須成分に更にコバルト又はニッケル成分を添加した実施例4～6では、それらを添加しなかった実施例1と比較して、生成ガス中のCH₄濃度が低くなっており、同温度の平衡組成に近付いていることから、コバルト成分又はニッケル成分の添加により、ルテニウム触媒のn-ブタンの水蒸気改質活性が高くなることがわかる。

【0095】表2は、表中に示す反応条件での各実施例及び比較例における反応開始5時間後と20時間後のn-ブタンの水蒸気改質反応の結果を示す。

【0096】表2よりわかるように、マグネシウム等のアルカリ土類金属やイットリウム等の希土類元素の成分を用いないで調製したルテニウム触媒を用いた比較例1では、経時的なn-ブタン転化率の低下が認められる。反応後、各触媒を調べたところいずれにも炭素析出は認められなかったことから、比較例1におけるこの活性低下は、担持成分の熱変質による劣化が原因と推定される。これらのことから、アルカリ土類金属や希土類元素の導入により、ルテニウム触媒の活性が向上するばかりでなく、耐熱性が向上することが確認された。

【0097】

【表1】

n-ブタン水蒸気改質反応結果 (1)

	乾きガス組成 (体積%)					n-ブタン転化率 (%)
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂	
実施例1	68.3	10.0	16.2	5.5	0.0	100
実施例2	68.1	10.1	16.3	5.6	0.0	100
実施例3	68.2	10.1	16.3	5.4	0.0	100
実施例4	68.4	10.1	16.2	5.3	0.0	100
実施例5	69.2	10.3	15.9	4.6	0.0	100
実施例6	69.1	10.2	15.8	4.9	0.0	100
実施例7	69.2	10.3	15.9	4.6	0.0	100
比較例1	63.4	10.6	16.8	7.7	1.5	96

650℃, GHSV = 1000h⁻¹ (n-ブタン), S/C = 3.0

【0098】

【表2】

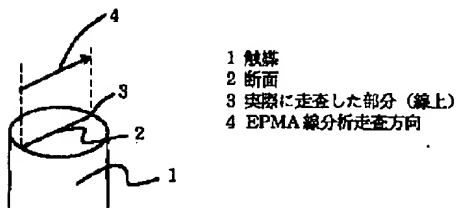
n-ブタン水蒸気改質反応結果 (2)

	n-ブタン転化率 (%)	
	反応開始5時間後	反応開始20時間後
実施例1	100	100
実施例2	100	100
実施例3	100	100
実施例4	100	100
実施例5	100	100
実施例6	100	100
実施例7	100	100
比較例1	95	85

700℃, GHSV = 1000h⁻¹ (n-ブタン), S/C = 1.85
【0099】

【発明の効果】本発明のルテニウム触媒の製造方法によれば、ルテニウム成分を簡単な含浸操作によってジルコニウム成分の近傍に担体上に高分散状態で熱安定性よく有効に担持することができるとともに、アルカリ土類金属成分や希土類元素成分の存在によって活性がより向上し、かつ高温での焼成や反応によってもその高分散状態を安定に維持するルテニウム触媒を得ることができる。

【図1】



また、本発明の製造方法において担持成分として更にコバルト又はニッケル成分を添加して用いることにより、更に高活性化したルテニウム触媒を得ることができる。すなわち、本発明によれば、原料ルテニウム成分及び含有ルテニウム当りの活性が高く、かつ耐熱性に優れ、その高活性を高温下でも十分に維持する各種のルテニウム触媒を容易な操作で得ることができ、コスト的にも極めて有利な方法であるまた、上記方法によって製造されるルテニウム触媒を用いる本発明の炭化水素の水蒸気改質方法によれば、低スチーム／カーボン比の運転条件下においても炭素の析出が抑制され、また触媒の活性も十分に維持され、安定した効率的な運転が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】触媒断面のEPMA線分析の走査方向を示す説明図。

【図2】実施例4の触媒のEPMAの分析結果を示すチャート。

【符号の説明】

- 1 触媒
- 2 断面
- 3 実際に走査した部分 (線上)
- 4 EPMA線分析走査方向

【図2】

